

# SYNTHESIS OF SOL-GEL LIQUID

Patent Number: JP2000351610

Publication date: 2000-04-19

Inventor(s): YAMADA YUKO; SHINDO TAKUYA

Applicant(s): SUZUKA FUJI XEROX CO LTD

Requested Patent: JP2000351610

Application Number: JP19990164404 19990610

Priority Number(s):

IPC Classification: C01B13/32; C01G23/053; C03C17/25; C23C18/02; C23C18/12

EC Classification:

Equivalents:

---

## Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent a sol-gel liquid from becoming cloudy by suppressing the impediment of the characteristics of a thin film or a bulk by an organic residue remaining in the thin film or the bulk, caused by a conventional protect chemical remaining in a reaction system by using no protect chemical, and further to elongate the pot life of the sol-gel liquid.

**SOLUTION:** When preparing a sol-gel undiluted liquid for forming an oxide coated membrane or the like on a substrate of a metal, a glass, a ceramic or the like, or when synthesizing a bulk body component by a sol-gel method, the b-liquid of a dropping liquid is slowly added dropwise into the a-liquid at room temperature of the first temperature in the hydrolysis of a metal alkoxide, and the resultant reaction vessel 1 is placed in an ice bath 2 to cool the reaction liquid. The remaining dropping liquid is added dropwise to the cooled reaction liquid at 5 deg.C of the second temperature lower than the room temperature to provide the objective sol-gel liquid.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-351610

(P2000-351610A)

(43)公開日 平成12年12月19日(2000.12.19)

(51)Int.Cl<sup>7</sup>

C 01 B 13/32  
C 01 G 23/053  
C 03 C 17/25  
C 23 C 18/02  
18/12

識別記号

F I

C 01 B 13/32  
C 01 G 23/053  
C 03 C 17/25  
C 23 C 18/02  
18/12

テーカード(参考)  
4 G 0 4 2  
4 G 0 4 7  
A 4 G 0 5 9  
4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願平11-164404

(22)出願日

平成11年6月10日(1999.6.10)

(71)出願人 000251288

鈴鹿富士ゼロックス株式会社  
三重県鈴鹿市伊船町1900番地

(72)発明者 山田 祐子

三重県鈴鹿市伊船町1900番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 信藤 卓也

三重県鈴鹿市伊船町1900番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 100083046

弁理士 ▲高▼橋 克彦

最終頁に続く

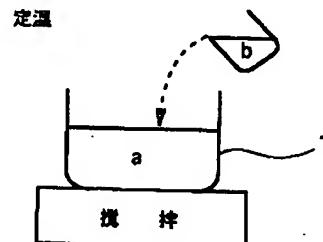
(54)【発明の名称】 ゾルゲル液合成方法

(57)【要約】

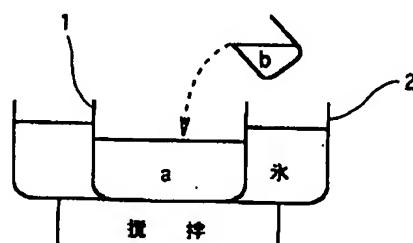
【課題】 プロテクト薬剤を不要にして従来の反応系に残留するプロテクト薬剤による薄膜やバルク値中に残る有機残さによる薄膜やバルクの特性の阻害を阻止して、ゾルゲル液の白濁を防止するとともに、ゾルゲル液のボットライフの延長を図ること。

【解決手段】 金属、ガラスあるいはセラミックス等の基材上に、酸化物被膜等を形成するゾルゲル原液を調整する際、またはバルク体成分をゾルゲル法にて合成する際ににおいて、金属アルコキシド加水分解時における第1の温度である室温においてa液に対して滴下液であるb液がゆっくり滴下され、反応槽1を氷槽2内に載置して冷却し前記室温より低い第2の温度である5°Cにおいて残りの滴下液が滴下されるゾルゲル液合成方法。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属、ガラスあるいはセラミックス等の基材上に、酸化物被膜等を形成するゾルゲル原液を調整する際、またはバルク体成分をゾルゲル法にて合成するにおいて、

金属アルコキシド加水分解時における第1の温度において滴下液がゆっくり滴下され、

前記第1の温度より低い少なくとも1以上の第2の温度において残りの滴下液が滴下されることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項2】 請求項1において、

前記滴下液の滴下量が徐々に増加されることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項3】 請求項1において、

前記滴下液の滴下量が、定められた時間間隔毎に段階的に増加されることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項4】 請求項1において、

前記第1の温度における前記滴下液の滴下量が、滴下量全体の1.5%ないし50%の範囲内に設定され、滴下された前記滴下液が攪拌されることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項5】 請求項4において、

前記第1の温度および第2の温度における前記滴下液の滴下量が、一定時間間隔毎に段階的に増加されることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項6】 請求項4において、

前記第1の温度が室温であり、前記第2の温度が室温の液温を水槽により冷却された温度であることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項7】 請求項1において、

前記金属アルコキシドが、Ti, Zr, Sn, In, Zn, Taの内少なくとも一種以上からなることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

【請求項8】 請求項1において、

前記ゾルゲル液が、その分子量が100ないし10000の範囲内になるように合成されることを特徴とするゾルゲル液合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、ガラス、セラミックなどの基材表面にゾルゲル法を用いて各種薄膜を形成するゾルゲル液の合成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、金属酸化物の水和物や金属アルコキシドなどの非金属化合物をガラス系成分として用い、基板上に所望の酸化物の被膜を形成する方法（特開平10-17335）が、よく知られている。

【0003】この際アルコキシドの加水分解速度が速いため、室温下で合成すると白濁し所望のゾルゲル液が得られない。そのため秤量を窒素ガス雰囲気下で行った

後、アルコキシドの官能基をアセト酢酸エチルなどの薬剤を用いてプロテクトし反応性を下げたり、反応系を氷槽などで冷却し反応性を下げて合成する必要があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来における前述した薬剤でプロテクトする方法は、反応が煩雑になる上、有機溶剤を使用する必要があり、反応系にプロテクトする薬剤が残留し、薄膜やバルク中に有機残さが残り、薄膜やバルクの特性を著しく阻害するという問題があつた。

【0005】また反応系を冷却する方法は、簡易的ではあるが、反応を全体的に下げるため、短鎖ゲルが多量に生じ、ゾルゲル液の白濁を生じ、その後の薄膜形成やバルク作成が出来ないなどの問題があつた。

【0006】本発明者は、上記従来方法の問題点に鑑み、加水分解当初の反応速度を高めてゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするとともに、その後は反応系を冷却し反応速度を遅くするという技術的知見に着目した。

【0007】そこで本発明者は、金属、ガラスあるいはセラミックス等の基材上に、酸化物被膜等を形成するゾルゲル原液を調整する際、またはバルク体成分をゾルゲル法にて合成する際ににおいて、金属アルコキシド加水分解時における第1の温度において滴下液をゆっくり滴下し、前記第1の温度より低い少なくとも1以上の第2の温度において残りの滴下液を滴下するという本発明の技術的思想に着眼し、更に研究開発を重ねた結果、プロテクト薬剤を不要にして従来の反応系に残留するプロテクト薬剤による薄膜やバルク中にも残る有機残さによる薄膜やバルクの特性の阻害を阻止して、ゾルゲル液の白濁を防止するとともに、ゾルゲル液のポットライフの延長を図るという目的を達成する本発明に到達した。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明（請求項1に記載の第1発明）のゾルゲル液合成方法は、金属、ガラスあるいはセラミックス等の基材上に、酸化物被膜等を形成するゾルゲル原液を調整する際、またはバルク体成分をゾルゲル法にて合成する際ににおいて、金属アルコキシド加水分解時における第1の温度において滴下液がゆっくり滴下され、前記第1の温度より低い少なくとも1以上の第2の温度において残りの滴下液が滴下されるものである。

【0009】本発明（請求項2に記載の第2発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記滴下液の滴下量が徐々に増加されるものである。

【0010】本発明（請求項3に記載の第3発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記滴下液の滴下量が、定められた時間間隔毎に段階的に増加されるものである。

【0011】本発明（請求項4に記載の第4発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記第1

の温度における前記滴下液の滴下量が、滴下量全体の1.5%ないし50%の範囲内に設定され、滴下された前記滴下液が攪拌されるものである。

【0012】本発明（請求項5に記載の第5発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第4発明において、前記第1の温度および第2の温度における前記滴下液の滴下量が、一定時間毎に段階的に増加されるものである。

【0013】本発明（請求項6に記載の第6発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第4発明において、前記第1の温度が室温であり、前記第2の温度が室温の液温を氷槽により冷却された温度であるものである。

【0014】本発明（請求項7に記載の第7発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記金属アルコキシドが、Ti, Zr, Sn, In, Zn, Taの内少なくとも一種以上からなるものである。

【0015】本発明（請求項8に記載の第8発明）のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記ゾルゲル液が、その分子量が100ないし100000の範囲内になるように合成されるものである。

【0016】

【発明の作用および効果】上記構成より成る第1発明のゾルゲル液合成方法は、金属アルコキシド加水分解時ににおける第1の温度において滴下液をゆっくり滴下して、加水分解当初の反応速度を高めてゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするとともに、前記第1の温度より低い少なくとも1以上の第2の温度において残りの滴下液を滴下して、反応系を冷却し反応速度を遅くするので、プロテクト薬剤を不要にして従来の反応系に残留するプロテクト薬剤による薄膜やバルク値中に残る有機残さによる薄膜やバルクの特性の阻害を阻止して、ゾルゲル液の白濁を防止するとともに、ゾルゲル液のボットライフの延長を図るという効果を奏する。

【0017】上記構成より成る第2発明のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記滴下液の滴下量を徐々に増加させるので、加水分解当初の前記滴下液の滴下量を抑制してその後徐々に増加することにより、反応速度を高めてゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするという効果を奏する。

【0018】上記構成より成る第3発明のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記滴下液の滴下量が、定められた時間毎に段階的に増加されるので、加水分解当初の前記定められた時間前記滴下液の滴下量を抑制してその後定められた時間毎に段階的に増加することにより、反応速度を高めてゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするとともに、制御をシンプルにするという効果を奏する。

【0019】上記構成より成る第4発明のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記第1の温度における前記滴下液の滴下量が、滴下量全体の1.5%ないし50%の範囲内に設定され、滴下された前記滴下液が

攪拌されるので、ゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするとともに、ゾルゲル液の白濁を防止するという効果を奏する。

【0020】上記構成より成る第5発明のゾルゲル液合成方法は、前記第4発明において、前記第1の温度および第2の温度における前記滴下液の滴下量が、一定時間毎に段階的に増加されるので、加水分解当初の前記一定時間前記滴下液の滴下量を抑制してその後前記一定時間毎に段階的に増加することにより、反応速度を高めてゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするとともに、制御をシンプルにするという効果を奏する。

【0021】上記構成より成る第6発明のゾルゲル液合成方法は、前記第4発明において、前記第1の温度が室温であり、前記第2の温度が室温の液温を氷槽により冷却された温度であるので、温度制御を容易にするという効果を奏する。

【0022】上記構成より成る第7発明のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記金属アルコキシドが、Ti, Zr, Sn, In, Zn, Taの内少なくとも一種以上からなるので、各種金属アルコキシドが適用可能であるという効果を奏する。

【0023】上記構成より成る第8発明のゾルゲル液合成方法は、前記第1発明において、前記ゾルゲル液が、その分子量が100ないし100000の範囲内になるように合成されるので、ゲル化分子鎖の長さを適度な長さにするとともに、ゾルゲル液の白濁を防止するという効果を奏する。

【0024】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態につき、説明する。

【0025】（実施形態）本実施形態のゾルゲル液合成方法は、金属、ガラスあるいはセラミックス等の基材上に、酸化物被膜等を形成するゾルゲル原液を調整する際またはバルク体成分をゾルゲル法にて合成する際において、図1に示されるように金属アルコキシド加水分解時における第1の温度である室温においてa液に対して滴下液であるb液がゆっくり滴下され、反応槽1を氷槽2内に載置して冷却し前記室温より低い第2の温度である5°Cにおいて残りの滴下液が滴下されるものである。

【0026】本実施形態においては、前記滴下液の滴下量が、定められた時間毎に段階的に増加される。すなわち前記第1の温度および第2の温度における前記滴下液の滴下量が、一定時間毎に段階的に増加されることにより、滴下スピードを段階的に制御されるものである。

【0027】前記第1の温度が室温であり、前記第2の温度が室温の液温を氷槽により冷却された5°Cである。前記第1の温度である室温における前記滴下液の滴下量が、滴下量全体の1.5%ないし50%の範囲内に設定され、滴下された前記滴下液が攪拌される。

【0028】前記金属アルコキシドは、Ti, Zr, Sn, In, Zn, Taの内少なくとも一種以上から選択されるものである。

【0029】本実施形態においては、温度および時間条件、前記滴下液の滴下量その他の条件を制御して、前記ゾルゲル液が、その分子量が100ないし100000の範囲内になるように合成される。

【0030】前記ゾルゲル液の分子量が100未満の場合は、短鎖ゾルの凝集によるコーティングゾル液の不安定化を招き、逆に前記ゾルゲル液の分子量が100000を越える場合は、ゾル液のゲル化や、ゲルの不溶析出が生じ、ゾル液の安定性が悪くなる。好ましくは、前記ゾルゲル液の分子量が1000ないし50000程度である。

【0031】すなわち本実施形態においては、ゾルゲル合成反応は、金属アルコキシドの加水分解と重結合反応によって進行する。金属アルコキシドは、例えばTiの場合4個の官能基を分子内に持っている。

【0032】加水分解時の反応速度によってゲル化分子鎖の大きさや長さが変化する。加水分解当初の反応速度を速め、このゲル化分子鎖の長さを適度に長くし、その後反応系を冷却し反応速度を遅くすることで、ゾルゲル液のポットライフの延長を図るものである。

【0033】以上前述したように、本実施形態のゾルゲル液合成方法によれば、ゾルゲル液のポットライフを格段に長くし、金属、ガラス、セラミックなどの基材表面にゾルゲル法を用いて各種薄膜を形成することが可能となる。

【0034】また、従来の方法のようにアセト酢酸エチルなどのプロテクトする薬剤を用いないため、薄膜やパルク中に有機残さが残り、薄膜やパルクの特性の阻害が阻止される。

### 【0035】

【実施例】以下本発明の実施例につき、図面を用いて具体的に説明する。

【0036】(第1実施例)チタンイソプロポキシドTi(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>28.4gを、窒素雰囲気下で秤量し、無水エタノール18.4gを混合しa液を調整した。無水エタノール18.4gに水1.8g、および塩酸(HCl)0.292gを加えてb液を調整した。

【0037】図1(A)に示されるように前記a液に対して室温22~25°Cにて前記b液を20分間(図2中T<sub>a</sub>)ゆっくり滴下し全量の1.5%量を滴下して攪拌した。その後図1(B)に示されるように反応槽1を氷槽2に入れ、温度を室温から摂氏5度まで冷却し、残りの前記b液を70分間(図2中T<sub>b</sub>)滴下して攪拌した。その後30分間攪拌し分子量1200のゾルゲル液を得た。

【0038】すなわち図2中のT<sub>b</sub>の期間の最初の20

分間は、図2中のT<sub>a</sub>期間の全量の1.5%量に対して滴下量を段階的に増加させて滴下して攪拌し、次の20分間は滴下量をさらに段階的に増加させて滴下して攪拌し、次の20分間は滴下量をさらに段階的に増加させて滴下して攪拌し、次の10分間は最終的に全量の100%量になるように滴下量をさらに段階的に増加させて滴下して攪拌した。

【0039】アセトン洗浄で脱脂したスライドガラスを、得られたゾルゲル液に浸漬し、摂氏200度で焼成したところ、屈折率2.1の薄膜が作成できた。このゾルゲル液を密栓し室温で保管し、3日後に同様に浸漬し、摂氏200度で焼成したところ、屈折率2.1の薄膜が作成できた。

【0040】(第2実施例)チタンイソプロポキシドTi(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>28.4gを、窒素雰囲気下で秤量し、無水エタノール18.4gを混合しa液を調整した。無水エタノール18.4gに水1.8g、および塩酸(HCl)0.292gを加えてb液を調整した。

【0041】図1(A)に示されるように前記a液に室温22~25°Cにてb液を60分間(図2中T<sub>c</sub>)ゆっくり滴下し全量の50%量を滴下した。すなわち最初の20分間は全量の1.5%量を滴下して攪拌し、次の20分間は滴下量を段階的に増加させて滴下して攪拌し、次の20分間は最終的に全量の50%量になるように滴下量をさらに段階的に増加させて滴下して攪拌した。

【0042】その後図1(B)に示されるように反応槽を氷槽に入れ、室温を摂氏5度まで冷却し、残りのb液を30分間(図2中T<sub>d</sub>)滴下した。すなわち最初の20分間は滴下量を段階的に増加させて滴下して攪拌し、次の10分間は最終的に全量の100%量になるように滴下量をさらに段階的に増加させて滴下して攪拌した。その後30分間攪拌し分子量8000のゾルゲル液を得た。

【0043】アセトン洗浄で脱脂したスライドガラスを、得られたゾルゲル液に浸漬し、摂氏200度で焼成したところ、屈折率2.1の薄膜が作成できた。このゾルゲル液を密栓し室温で保管し、3日後に同様に浸漬し、摂氏200度で焼成したところ、屈折率2.1の薄膜が作成できた。

【0044】(比較例1)チタンイソプロポキシドTi(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>28.4gを、窒素雰囲気下で秤量し、無水エタノール18.4gを混合しa液を調整した。無水エタノール18.4gに水1.8g、および塩酸(HCl)0.292gを加えてb液を調整した。

【0045】反応槽を氷槽に入れ、a液を液温5°Cまで冷却し、b液を冷却下でゆっくり滴下した。その後30分間攪拌しゾルゲル液を得た。しかし、10時間後に

は、ゾル液の白濁が生じ、コーティングがバルク体作製には利用できなかった。

【0046】(比較例2)チタンイソプロポキシドTi(iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>28.4gを、窒素雰囲気下で秤量し、無水エタノール18.4gを混合しa液を調整した。無水エタノール18.4gに水1.8g、および塩酸(HCl)0.292gを加えてb液を調整した。

【0047】a液に室温22°Cにてb液をゆっくり滴下した。その後30分間攪拌しゾルゲル液を得た。しかし、10時間後には、ゾル液の白濁が生じ、コーティングがバルク体作製には利用できなかった。

【0048】上述の実施形態および実施例は、説明のために例示したもので、本発明としてはそれらに限定され

るものでは無く、特許請求の範囲、発明の詳細な説明および図面の記載から当業者が認識することができる本発明の技術的思想に反しない限り、変更および付加が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

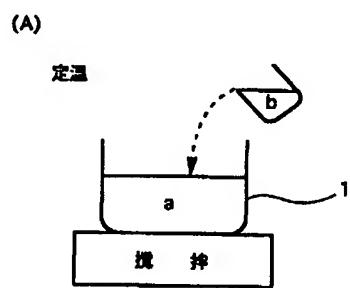
【図1】本発明の実施形態ならびに第1および第2実施例のゾルゲル液合成方法における室温および冷却された5°Cにおけるb液の滴下を説明するための説明図である。

【図2】本第1および第2実施例における温度と滴下量の時間推移を示す線図である。

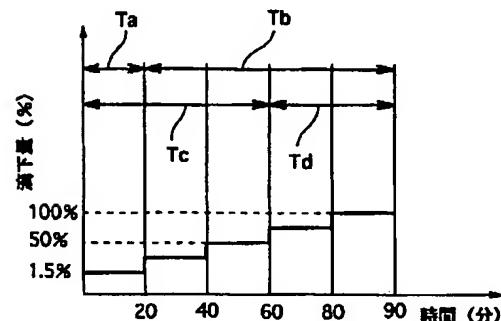
#### 【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 氷槽

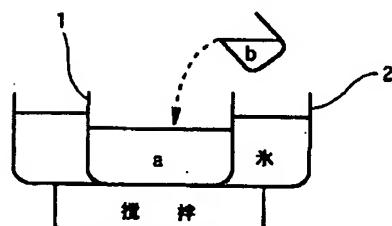
【図1】



【図2】



(B)



(6) 000-31610 (P2000-0釘隠

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G042 DA01 DA02 DB11 DB22 DB24  
DD02 DE09 DE14  
4G047 CA02 CA05 CB06 CD02  
4G059 AA01 AB09 AC12 AC16 AC18  
AC22 EA01 EA02 EA03 EA04  
EB07  
4K022 AA02 AA03 AA04 BA10 BA15  
BA21 BA22 BA23 BA25 BA26  
BA33 DA06 DB14 DB20 DB26  
DB30